



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>5</sup> :</b> <b>C08K 13/04, 3/04, H01B 1/24</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 90/12842</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 1 November 1990 (01.11.90)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US90/02148 <b>(22) International Filing Date:</b> 19 April 1990 (19.04.90)  <b>(30) Priority data:</b> 1/99195 19 April 1989 (19.04.89) JP  <b>(71) Applicants:</b> JAPAN SYNTHETIC RUBBER COMPANY, LTD. [JP/JP]; 24, 11 ban 2-chome, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo (JP). HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL [US/US]; 128 Spring Street, Lexington, MA 02173 (US).  <b>(72) Inventors:</b> GOTO, Kohei ; TAKEUCHI, Tadakazu ; MIY-AJI, Koh ; Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., 24, 11 ban 2-chome, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo (JP).		<b>(74) Agent:</b> FRENCH, Timothy, A.; Fish & Richardson, One Financial Center, Suite 2500, Boston, MA 02111-2658 (US).  <b>(81) Designated States:</b> AT (European patent), AU, BB, BE (European patent), BF (OAPI patent), BG, BJ (OAPI patent), BR, CA, CF (OAPI patent), CG (OAPI patent), + CH (European patent), CM (OAPI patent), DE (European patent), DK, DK (European patent), ES (European patent), FI, FR (European patent), GA (OAPI patent), GB (European patent), HU, IT (European patent), KP, KR, LK, LU (European patent), MC, MG, ML (OAPI patent), MR (OAPI patent), MW, NL (European patent), NO, RO, SD, SE (European patent), SN (OAPI patent), SU, TD (OAPI patent), TG (OAPI patent).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i>
<b>(54) Title:</b> THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOUNDS  <b>(57) Abstract</b>  A crosslinked thermoplastic elastomer composition obtained by mixing 100 weight parts of at least one type of thermoplastic elastomer, 0-200 weight parts of a rubber-like polymer, and 1-50 weight parts of ultra-fine carbon fibrils whose diameter is 3.5-70 nm and whose aspect ratio is greater than 5 against 100 weight parts of the combined mixture of the aforementioned elastomer and rubber-like polymer. This composition gives both electrically conductive and insulating properties to polymer materials used in electronic parts or semiconductive layers of power cables for the purpose of preventing static generation or interferences from external electromagnetic waves.		

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-276839

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 21/00  
C 08 K 7/06  
C 08 L 101/00

識別記号

LBD  
KDW  
LSY

庁内整理番号

6770-4J  
7167-4J  
7445-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性エラストマー組成物

⑯ 特 願 平1-99195

⑰ 出 願 平1(1989)4月19日

⑱ 発 明 者 後 藤 幸 平 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 竹 内 資 和 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 出 願 人 ハイビリオン・カタリ  
シス・インターナシヨ  
ナル・インコーポレイ  
テッド  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02173-7802、レク  
シントン、スプリング・ストリート・128

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性エラストマーの少なくとも1種 100重量部、ゴム状重合体 0~200重量部及び、繊維直径が3.5~70nmでそのアスペクト比が5以上の極細炭素フィブリルを上記エラストマーとゴム状重合体の合計で100重量部あたり1~50重量部配合して得られる、所望により染顔された熱可塑性エラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱可塑性エラストマーを含む重合体組成物に関し、さらに詳しくは補強性の優れた導電性もしくは制電性を有する極細炭素フィブリルを複合化した熱可塑性エラストマー組成物に関する。

〔従来の技術〕

近年、電気部品、電子部品、電線半導体層として、静電気の発生、外部からの電磁波による障害などを防止する目的で導電性もしくは制電性を有する高分子材料の需要が高まっている。

従来、ゴム材料に導電性を付与するには導電性カーボンブラックをマトリックス重合体に充填する方法が採用されている。この方法では、所望の半導性を付与することが出来るものの、強度、靱性への補強効果はほとんどなかった。一方、補強性カーボンブラック充填系ではゴム材料に対し30~100 phr (ゴム100重量部あたりの重量部)という高充填系で補強効果は発現されるものの、導電性は全く付与されない。

また、両者の効果を具備した炭素繊維の短繊維を複合化しても補強効果、導電性は得られるものの、成形性や得られる成形物の表面外観が劣り、

特に大きな異方性が生じ、また加工中に短繊維が折損するため補強効果が加工条件に依存するなど必ずしも満足できる補強剤ではなかった。

近年、極細炭素ファイブシルが得られることが知られるに至り、該炭素ファイブシルを樹脂やゴム状重合体に配合することが検討されている。しかしながら、適度な硬度を有し、しかも弾性に優れた物性バランスの優れた材料を得ることは難しかった。

#### [ 発明が解決しようとする問題点 ]

本発明は、補強性および導電性、制電性の両性能に優れ、かつ硬度と弾性のバランスが優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

#### [ 問題点を解決するための手段 ]

そこで本発明者らは、熱可塑性エラストマーについて複合化を検討した結果、特定の極細炭素フ

コア領域とにより特徴付けられる本質的に円筒形の分離形炭素ファイブシルであり、前記層及びコアの各々はファイブシルの円筒軸に関して実質的に同心状に配置されたものである。ファイブシル全体が熱炭素皮膜を実質的に含まないことが好ましい。

ファイブシルの内側コアは中空か、又は外側領域の規則的に配列された炭素原子よりも規則性が低く黒鉛性質を有する炭素原子を含有することができる。

また好ましい極細炭素ファイブシルとしては、回折角度が $25.5 \sim 26.3$  degであるもの、グラフアイト面間隔が $3.38 \sim 3.50$  Åであるものである。 $3.38$  Å以下では異方性が大きくなり、 $3.50$  Å以上では導電性が劣る。

本発明に使用される極細炭素ファイブシルは、約 $850$  °C～約 $1200$  °Cの温度で金属含有粒子を気体状炭素含有化合物と接触させることにより製造する

ファイブシルを用いて複合化した場合、上記の性能および特性のバランスに優れた組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は熱可塑性エラストマーの少なくとも1種 100重量部、ゴム状重合体 0～200 重量部及び繊維直径が $3.5 \sim 70$  nmで、そのアスペクト比が5以上の極細炭素ファイブシルを上記エラストマーとゴム状重合体の合計で 100重量部あたり1～50重量部配合して得られる、所望により架橋された熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

本発明に使用される極細炭素ファイブシルは、約 $3.5 \sim 70$  nm、好ましくは約 $7 \sim 25$  nmの実質的に一定の直径と、直径の約5倍以上好ましくは50～10000 倍さらに好ましくは100～5000倍の長さ、規則的に配列された炭素原子の多数の本質的に連続する層から成る外側領域と、分離した内側

ことができる。この際、炭素含有化合物と金属含有粒子との乾燥重量比は少なくとも約100:1とする。

金属含有粒子と炭素含有化合物は、炭素と反応して気体状生成物を生成し得る化合物、例えば $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ の存在下で接触させる。

気体状炭素含有化合物としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン又はこれらの混合物のような芳香族炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンもしくはアセチレン又はこれらの混合物のような脂肪族炭化水素、及び例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノールもしくはエタノール又はこれらの混合物のような酸素含有炭化水素などの炭化水素、あるいは一酸化炭素を例示することができる。

好ましい金属含有粒子は、約 3.5～約 70nm の直径を有する鉄、コバルト又はニッケル含有粒子である。

このような粒子は、例えばアルミナ、炭素又はケイ酸アルミニウムを含むケイ酸塩のような化学的に適合性の耐熱性担体上に担持することができる。

一具体例においては、金属含有粒子の表面は例えば電磁輻射により約 850～約 1800℃ の温度にまで独立に加熱され、粒子の温度は気体状炭素含有化合物の温度よりも高くするものである。

特定の具体例では、約 1/10 気圧～約 10 気圧の圧力下、約 10 秒～約 180 分の間、金属含有粒子としての鉄含有粒子と炭素含有化合物としてのベンゼンとを接触させる。反応温度は 900℃～1150℃、炭素含有化合物と金属含有粒子との比は約 1000:1 よりも大とする。接触は気体状水素の存在下で

るエラストマー組成物を得るものである。

上記の如き特定の極細炭素フィブリルは、大きな表面積を有するため従来の導電性炭素材料に比べ、導電性付与効果が大い。また、大きな表面積を有することから親和性に優れた高分子材料との組合せにより、高分子マトリックスとの相互作用が大きくなり、従来の炭素繊維強化高分子複合材料に比べ、優れた補強効果も得られる。また、繊維が極細化することによって可撓性が現われるため、成形加工中に補強繊維が破損する恐れがなく、得られる成形物の特性及びその再現性にも優れている。

以上のように本発明は、従来の炭素材料では得られない補強性及び、導電性もしくは制電性の両者の性質を兼ね備えた極細炭素フィブリル複合化エラストマー組成物を提供するものである。

本発明に用いる熱可塑性エラストマーとしては、

実施することができる。更に、鉄含有粒子は例えばアルミナ又は炭素から成る化学的に適合性の耐熱性担体上に担持することができる。

上記の方法で製造された炭素フィブリルは実質的に等しい直径を有しており、該フィブリルを使用するのが補強性、導電性を付与する上で好ましい。

また、上記の方法で製造される炭素フィブリルは凝集体構造をとりやすく、そのまま用いると分散性が悪く、成形物の外観などを損うこともあるので、機械的な破碎、例えば振動ミルやボールミルを用いたり、水や溶媒の存在下で超音波照射をしたり、これらの併用などにより、凝集構造を解いてから使用することが好ましい。

本発明においては上記のような特定の極細炭素フィブリルを用い、これと熱可塑性エラストマーとを配合することにより各種の優れた性能を有す

ポリオレフィン系エラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体などのスチレン系エラストマーおよびこれらの水素添加物、塩ビ系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、1,2-ポリブタジエン樹脂やトランス-1,4-ポリブタジエンなどのポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、金属カルボキシレート-ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどをあげることができる。これらのうちでは、優れた補強効果が得られる点で1,2-ポリブタジエン樹脂、スチレン系エラストマーおよび水素添加スチレン系エラストマーが好ましく、特に好ましいのは1,2-ポリブタ

ジエン樹脂である。

上記1,2-ポリブタジエン樹脂としては、1,2-ビニル結合を30%以上、好ましくはその機械的特性から50%以上含むもので、その数平均分子量が1,000以上、好ましくは未架橋物のグリーン強度の観点から、10,000以上の重合体を挙げるができる。

また、所望の補強効果と導電性の両者の性質を発現させる上で、1,2-ポリブタジエン樹脂が適度の結晶性を有していることが好ましく、望ましい結晶化度は10~70%の範囲である。結晶化度が10%より低いと得られる組成物のグリーン強度が低く、また、結晶化度が70%以上であると1,2-ポリブタジエン樹脂の加工温度が高くなり加工性に問題が生じる。

本発明の組成物には、上記の1,2-ポリブタジエン樹脂単独もしくは、1,2-構造の異なる、又は結

上記熱可塑性エラストマーもしくは、それとゴム状重合体とのブレンド物に、硫黄加硫のための硫黄、加硫促進剤、加硫助剤や樹脂架橋のためのフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ルイス酸等の硬化触媒、過酸化物架橋のための過酸化物、共架橋剤（多官能（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジマレイミドなど）を配合し、通常のゴム工業で行なわれている架橋を行なうことができる。

上記加硫促進剤としてはアルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン類、チウラム類などがあげられる。また加硫助剤としてはステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、亜鉛華、リサーチ、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛などがあげられる。

本発明に用いる極細炭素フィブリルは、熱可塑

晶化度の異なる2種以上の1,2-ポリブタジエン樹脂を用いても、また、他のゴム状高分子とブレンドして使用してもよい。

また、本発明の組成物は、前記熱可塑性エラストマーにさらに、天然ゴム、ポリイソブレン、シス-1,4-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン系ゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、アクリルゴム、などのゴム状重合体を用途によりブレンドして使用することができる。

これらのゴム状重合体の熱可塑性エラストマーへの配合量は熱可塑性エラストマー100重量部あたり200重量部以下である。ゴム状重合体を200重量部以上使用すると、熱可塑性エラストマーと極細炭素フィブリルとの優れた親和性に基づく補強効果が発現されなくなる。

性エラストマーおよび前記ゴム状重合体との總和100重量部あたり1~50重量部配合することにより本発明の効果が得られ、さらに好ましい量は2~30重量部、特に好ましくは3~20重量部である。極細炭素フィブリルの使用量が1重量部以下であると、補強性は十分でなく、50重量部以上では、エラストマー特に1,2-ポリブタジエン固有の優れた加工性が損われるので好ましくない。

本発明の組成物の調製には、公知の混練、加工設備例えば、ニーダー、パンバリー、プラストミル、ロールなどを利用することができる。

さらに、所望の形状の成形物に成形するには、溶融押し出し、プレス成形など公知の方法によって行なうことができる。

また、本発明の組成物に、極細炭素フィブリルの他、さらに、カーボンブラック、シリカなどの粒状補強剤、充填剤、ガラス繊維、アラミド繊維、



炭素繊維などの無機、有機系補強繊維を配合してもよい。また、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、阻燃剤などを配合して使用してもよい。

#### 〔発明の効果〕

本発明の極細炭素フィブリルを複合化した熱可塑性エラストマー組成物は、他の樹脂やゴム状重合体では得られない特異的な性能を有し、かつ従来の導電性付与剤である炭素材料を用いたものに比べ、優れた補強性と導電性を示すものである。本発明の組成物は、静電気の発生によるノイズの少ないまた、機械的性質に優れたエラストマー材料であり、電気部品、電子部品、例えばOA機器のハウジング材、構造材、また導電性床材、制電性紙、電線ケーブルの半導体層などに好適に使用することができる。

#### 〔実施例〕

以下に本発明を実施例によりさらに説明する。

また、得られた成形物の外観を目視により観察し、表面光沢がすぐれ、充填した炭素状物質が表面に現われていない円滑な表面を有し外観上問題のない系を○とし、表面光沢が低いものまた、表面の円滑さに欠けるものや異物が表面に表われている系を×とした。

結果を第1表に示す。

#### 比較例1

実施例1で用いた1,2-ポリブタジエンを単独でプレス成形し、実施例1～3と同様に試験片を作成し、同様の試験を行なった。結果を第1表に示す。

#### 比較例2～4

実施例1～3で用いた極細炭素フィブリルの代りに導電性カーボンブラック(ライオンアクソ株式会社製ケッチェンブラックEC-DJ 500)を用い、実施例1～3と同様に加工し、試験片を作成して、同様の試験を行った。結果を第1表に示す。

#### 実施例1～3

1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー(日本合成ゴム株式会社製、RB 810)に極細炭素フィブリル(直径30nm、長さ30 $\mu$ m、広角X線回折による面間隔3.45Å、回折角度25.8deg)をそれぞれ100/5、100/10、100/15の比率で、ニーダーを用い、140℃で10分間混練を行なった。混練後、ロールでシート出しをし、プレス成形機(140℃×5分)により厚み2mmのシートを作成し、ダンベル型試験片(JIS3号)をロールの列理方向およびその直角方向に打ち抜いた。

得られた試験片を引張試験により100%引張時の引張応力(M<sub>100</sub>)、300%伸張時の引張応力(M<sub>300</sub>)、引張強度(T<sub>B</sub>)、破断伸び(E<sub>B</sub>)を測定した。さらにJIS A法による硬度、ビカット軟化温度、体積固有抵抗をあわせて測定した。

#### 比較例5～7

実施例1～3で用いた極細炭素フィブリルの代りに補強性カーボンブラック(HAF CB)(三菱化成株式会社製ダイヤブラック)を用い、実施例1～3と同様に加工し、試験片を作成して、同様の試験を行った。結果を第1表に示す。

#### 比較例8～10

実施例1～3で用いた極細炭素フィブリルの代りに10mmの長さにチョップした炭素繊維(東邦レーヨン株式会社製HTA W1000)を用い、実施例1～3と同様に加工し、試験片を作成して、同様の試験を行った。結果を第1表に示す。

なおいずれの例においても、1,2-ポリブタジエン100重量部に対し、15重量部の炭素系補強材又は導電性付与材(以下充填補強材と称する)を充填した系については列理方向のみならず、直角方向の応力-歪挙動を測定し、その異方性について調べた。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
充填補強材の種類及び量 (phr)	極細炭素 ファイバー 5	極細炭素 ファイバー 10	極細炭素 ファイバー 15	EC-DJ500 0	EC-DJ500 5	EC-DJ500 10	EC-DJ500 15	HAF CB 5	HAF CB 10	HAF CB 15	HTA W1000 5	HTA W1000 10	HTA W1000 15
100 %引張応力 M <sub>100</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	55	82	列理 方向 106 直角 方向 88	33	39	47	列理 方向 55 直角 方向 53	36	38	列理 方向 41 直角 方向 39	42	47	列理 方向 — 直角 方向 35
300 %引張応力 M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	72	96	—	42	51	61	68	46	51	59	45	48	—
引張強度 T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	72	96	121	69	66	68	69	73	71	73	63	59	79
伸び率 E <sub>B</sub> (%)	440	300	250	820	760	570	450	830	710	710	690	550	70
Vicat 軟化温度 (℃)	42	43	45	45	44	45	46	38	38	39	43	42	42
体積固有抵抗 (Ω・cm)	2.2×10 <sup>8</sup>	5.4×10 <sup>5</sup>	7.3×10 <sup>4</sup>	2.0×10 <sup>17</sup>	1.8×10 <sup>12</sup>	1.2×10 <sup>9</sup>	3.5×10 <sup>7</sup>	7.8×10 <sup>18</sup>	7.0×10 <sup>16</sup>	6.2×10 <sup>16</sup>	7.5×10 <sup>7</sup>	3×10 <sup>4</sup>	3.5×10 <sup>2</sup>
硬 度 (JIS A)	88	90	92	79	82	83	87	85	86	86	85	88	88
外 観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

本発明の1,2-ポリブタジエンに極細炭素ファイバーを複合化した組成物における複合化効果として、強度的性質を示すM<sub>100</sub>・M<sub>300</sub>及びT<sub>B</sub>の増大効果が他の系に比べて最も大きい。

体積固有抵抗については炭素繊維複合系が最も小さな抵抗値を示しているが、この系では成形物の外観に問題があり、かつ強度的性質に異方性構造を示すという問題点がある。すなわち、本発明の組成物は引張応力、強度といった強度的性質及び導電性のいずれの性質においてもバランスのとれた高い性能を示すことが明らかである。

実施例 4～6

実施例 1～3 の組成物に、1,2-ポリブタジエン 100 重量部あたり、亜鉛華 3 重量部、ステアリン酸 1 重量部、加硫促進剤としてジベンゾチアジルスルフィド 1.5 重量部および、テトラメチルチウラムスルフィド 0.55 重量部をさらに加え、実

施例 1～3 と同様に混練加工を行ない、160℃で 20 分間プレス加硫を行なった。なお、この加硫条件は加硫試験機 JSR キュラストメーター（日本合成ゴム株式会社製）での測定により、最適加硫であることを確認した。

引張試験に用いる試験片は実施例 1～3 と同様、シート出しに用いたロールの列理方向に打ち抜いた。なお、15 重量部の充填補強材充填系については列理直角方向の引張試験も行った。試験は引張試験による M<sub>100</sub>・M<sub>300</sub>・T<sub>B</sub>・E<sub>B</sub>、JIS A 法による硬度、体積固有抵抗の測定及び外観の評価を行ない、測定した結果を第 2 表に示す。

比較例、11

実施例 4 と同様の方法により、比較例 1 で用いた 1,2-ポリブタジエン単独系の加硫物を調製した。結果を第 2 表に示す。

比較例 12～14

比較例 2～4 に対応する、ケッチェンブラックを用いて実施例 4～6 と同様の方法により調製した加硫系の例である。結果を第 2 表に示す。

比較例 15～17

比較例 5～7 に対応する、HAFカーボンブラックを用いて実施例 4～6 と同様の方法により調製した加硫系の例である。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	実施例 4	実施例 5	実施例 6		比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14		比較例 15	比較例 16	比較例 17	
充填補強材の種類及び量 (phr)	極細炭素 ファイブール 5	極細炭素 ファイブール 10	極細炭素 ファイブール 15		0	EC-DJ500 5	EC-DJ500 10	EC-DJ500 15		HAF CB 5	HAF CB 10	HAF CB 15	
100 %引張応力 M <sub>100</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	65	102	列理 方向	直角 方向	30	42	52	列理 方向	直角 方向	38	40	列理 方向	直角 方向
300 %引張応力 M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	—	—	—	—	59	90	108	128	125	86	106	—	132
引 張 強 度 T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	115	158	195	172	83	114	151	160	145	97	111	125	132
破 断 伸 び E <sub>B</sub> (%)	290	230	180	210	370	360	400	390	400	320	310	290	300
体積固有抵抗 (Ω・cm)	1.8×10 <sup>4</sup>	3.0×10 <sup>3</sup>	90		2.3×10 <sup>16</sup>	1.8×10 <sup>7</sup>	1.1×10 <sup>3</sup>	25		9.7×10 <sup>15</sup>	8.2×10 <sup>15</sup>	8.0×10 <sup>15</sup>	
硬 度 (JIS A)	80	85	90		74	80	84	87		79	80	83	
外 観	○	○	○		○	○	○	○		○	○	○	



実施例4～6において調製した加硫物から得られる成形物は外観もよく、補強効果、および導電性付与効果に優れており、本発明の組成物の優位性は明らかである。

実施例7～9

実施例3で用いた1,2-ポリブタジエンの代りにそれぞれスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)(日本合成ゴム製、商品名TR-1000、伸縮油50 phr含有)、スチレン-(エチレン-ブチレン)-スチレンブロック共重合体(SEBS)(シェル製、商品名クレートンG1650)、エチレン-メタクリル酸共重合体(EMA)(三井デュポンケミカル製、商品名ニュークレル599)を使用し、実施例3と同様にシートを作成し、試験を行った。結果を第3表に示す。

比較例18～20

実施例7～9で用いた極細炭素フィブリルの代

りに、補強性カーボンブラック(HAF CB)を用い、実施例7～9と同様にシートを作成し、試験を行った。結果を第3表に示す。

比較例21

実施例3で用いた1,2-ポリブタジエンの代りにシス-1,4ポリブタジエン(BR)(日本合成ゴム製、JSR BR01)を用い、極細炭素フィブリルを加えさらに加硫剤、加硫促進剤として亜鉛華をポリブタジエン100重量部あたり3重量部、プロセルオイル5重量部、ステアリン酸2重量部、老化防止剤としてN-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、加硫促進剤としてN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド0.8重量部、イオウ1.75重量部を混練、充填し、45℃で30分間プレス加硫を行ない試験片を作成した。結果を第3表に示す。

比較例22

比較例21で用いた極細炭素フィブリルの代りに、補強性カーボンブラック(HAF CB)を同量充填し、同様に試験を行なった。結果を第3表に示す。

第 3 表

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22
使用重合体	SBS	SEBS	EMA	SBS	SEBS	EMA	BR	BR
充填補強材の 種類及び量 (phr)	極細炭素 フィブリル 15	極細炭素 フィブリル 15	極細炭素 フィブリル 15	HAF CB 15	HAF CB 15	HAF CB 15	極細炭素 フィブリル 15	HAF CB 15
100 %引張応力 $M_{100}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	57	104	95	24	27	76	44	10
300 %引張応力 $M_{300}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	85	208	145	42	178	95	82	15
引張強度 $T_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	236	281	180	185	242	134	134	38
破断伸び $E_B$ (%)	560	350	360	750	400	450	450	590
体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )	75	50	20	$4.6 \times 10^{15}$	$6.7 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{11}$	85	$7.2 \times 10^{14}$
硬 度 (JIS A)	84	59 (ショア-D)	90 (ショア-D)	72	45 (ショア-D)	65 (ショア-D)	60	44
外 観	○	○	○	○	○	○	○	○

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>

H 01 B 1/24

識別記号

Z

庁内整理番号

7364-5G

⑦発 明 者 宮 地

巧

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合成ゴム株式会社  
内